

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁶
C04B 35/63
B22C 1/20
B22C 9/04

(45) 공고일자 1998년04월02일
(11) 등록번호 특이28008
(24) 등록일자 1997년10월28일

(21) 출원번호	특1994-038053	(65) 공개번호	특1995-0017809
(22) 출원일자	1994년12월28일	(43) 공개일자	1995년07월20일
(30) 우선권 주장	1993-354148 1993년12월28일 일본(JP) 1994-183048 1994년07월13일 일본(JP)		

(73) 특허권자 가부시끼가이샤 카디크 테크놀로지 서비스 사사끼 노부요시
일본국 가나가와현 가와사키시 다카쓰구 시라도 3조메 2-1 가나가와 싸이언스 파크 미노메이션 센터 니시도 713가부시끼가이샤 케이메쓰교 구보 다카오
일본국 가나가와현 가와사키시 다카쓰구 시라도 3조메 2-1다마 가가쿠 고오교 가부시끼가이샤 시미즈 슌메이
일본국 도오쿄도 오오따구 가마타 5조메 36-2
사사끼 노부요시
(72) 발명자 일본국 가나가와현 요코하마시 마오바구 마오바다이 1조메 18-13
요코자와 데쓰마
일본국 가나가와현 요코하마시 미소고구 오카무라 3조메 17-25
하시모토 요시카즈
일본국 도오쿄도 스미다구 무코오지마 2조메 6-10
오오따 요시로
일본국 가나가와현 가와사키시 가와사키구 시오하마 3조메 22-9 다마 가가쿠 고오교 가부시끼가이샤 가와사끼겐큐쇼 나이
세끼구찌 히데오
일본국 도오쿄도 오오따구 가마타 5조메 36-2 다마 가가쿠 고오교 가부시끼가이샤 나이
(74) 대리인 윤동열

심사관 : 경성선 (특허공보 제5221호)

(54) 내화물 성형품의 제조방법 및 내화물 성형품용 바인더

요약

본 발명은, (a) 골재와 제1바인더를 결합하여 성형품 소재를 형성하는 공정; (b) 주기를표 4A측 또는 탄소를 제외한 4B측 및 3A측 또는 3B측의 금속알콕시드 및 그들의 부분 가수분해를 중에서 선택된 1종 또는 2종 이상의 금속알콕시드류와, 알칼리금속 또는 알칼리도금속의 알칼리화합물을 함유하는 알코올 용액으로 이루어지는 제2바인더를, 전기 공정 (a)에 의해 성형된 성형품 소재에 합침시켜 가수분해시키는 공정; (c) 성형품 소재를 건조시켜 고온에서 소성하는 공정으로 이루어짐을 특징으로 하는 내화물 성형품의 제조방법이고, 또 이와 같은 내화물 성형품을 제조하는데 사용되는 내화물 성형품 바인더이다.

본 발명에 의하면, 주탕시에 기체 발생이 없고, 기포등의 주조결함을 방지할 수 있고, 또 탕의 흐름이 원활하며, 주강품 등의 삶을 쉽게 만들 수 있고, 더욱이 상온주조와 비교하여 적은 라이저(riser)로 주강품 등의 주조가 가능하다는 잇점이 있고, 또 양호한 치수정밀도를 얻을 수 있고, 경합금으로부터 주강품에 이르기까지의 주조에 이용할 수 있고, 내성부에 강도를 조절할 수 있고, 통괴성을 향상시킬 수 있는 내화물 성형품의 제조방법 및 내화물 성형품용 바인더를 제공할 수 있다.

도면

도1

발명사

[발명의 명칭]

내화물 성형품의 제조방법 및 내화물 성형품용 바인더

[도면의 간단한 설명]

제 1 도는 고온주형을 제조하는 방법을 보여주는 공정도이다.

제 2 도는 본 발명의 내화물 성형품을 바인더를 사용하여 중자들이(중子人) 주형을 제조하는 경우의 공정을 보여주는 도면이다.

제 3 도는 제 2 도의 제조공정 전반부의 설명도이다.

제 4 도는 제 2 도의 제조공정 후반부의 설명도이다.

제 5 도는 주형 이외의 세라믹 성형품(예를 들어, 벽감 장식물등)을 제조하는 방법을 보여주는 공정도이다.

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 구사 알루미늄 등의 골재를 바인더에 의해 결합함으로써, 특히 고온강도를 가지며, 주형에 알맞는 내화물(耐火物) 성형품을 제조하는 방법에 관한 것이며, 이 방법의 실시에 있어서 직접적으로 사용되는 내화물 성형품용 바인더에 관한 것이다.

종래의 세라믹스 성형품(예를 들어, 벽감 장식물 등)의 제조공정에 따르면, 유기 바인더를 써서 성형소재를 형성한 후, 이어서 이 성형소재를 탈지처리한 후에 소결(燒結)하여 제조하고 있다. 그러나, 이러한 공정에서는 성형소재의 탈지처리과정 중에, 그리고 소결과정 중에 그 형상이 무너지는 것을 물리적으로 방지할 수 있는 형상유지수단을 사용해야 한다.

이러한 종래의 방법에서는, 특히 이용되는 소결온도(약 1200°C)가 높기 때문에, 비교적 긴 소성(燒成) 시간을 요구하며, 생산성 향상에 지장이 있었다.

또, 대표적인 주조법의 하나로 레진셸몰드(resin shell mold)법이 알려져 있다. 이 방법은 하기와 같은 많은 특징으로 갖고 있다 :

- ① 주형사인 피복처리된 모래(coated sand)는 유동성이 양호하여 복잡한 형상의 주형을 정교하게 조형할 수가 있고 ;
- ② 피복처리된 모래는 장기 보관이 가능하며 ;
- ③ 주형의 강도가 높아서 반송이나 형의 조립 등을 기계화할 수 있고 ;
- ④ 주형의 조형속도를 고속화할 수 있으며 ;
- ⑤ 조형한 주형은 그 보존성이 뛰어나고 ;
- ⑥ 주형은 고온에서 열분해되어, 주조후의 붕괴성이 뛰어나다.

이러한 이유로 하여 이 방법은 자동차 산업등에 있어서 주철, 주물 등의 많은 분야에서 채택되고 있다. 그러나, 이 레진셸몰드 주조법은, 그 주형의 조형에 있어서 뛰어난 생산성을 갖는다는 잇점은 있으나, 바인더로서 사용된 수지가 주조시에 연소하여 기체를 발생시키며, 기포(blow-hole : 氣泡) 등의 중대한 결함을 발생시키는 경우가 있고, 또 주강주물을 주조의 경우에는 주형의 내열성이 부족하여 살두깨를 충분히 하게 할 수 없다는 문제가 있다. 또, 피복처리된 모래에서 바인더로 사용된 수지(열경화성 페놀수지)는 연소하여 이 주형에 의해 제조된 주강주물에 가탄(加炭)현상을 유발하고, 이에 의해 주강주물의 물성을 악화시키는 문제가 있다.

또 유기 자경성(自硬性)의 바인더(예를 들어, 페놀, 푸란, 우레탄 등)를 사용하여 주형을 형성하는 주조법도 널리 알려져 있으나, 상기한 바인더를 사용한 주형은, 레진셸몰드법에서와 같은 주조결함을 갖고 있다.

본 발명은 상기한 문제점을 감안하여 착수된 것으로, 기본적인 구성은 유기바인더를 사용하여 형성한 성형품 소재에, 특정의 금속알콕사이드(metal alkoxide)류 및 알칼리화합물의 알코올용액으로 이루어진 내화물 성형품용 바인더를 함침(含浸)시킨 후, 이들의 바인더를 소성공정에서 무기 바인더로 변환시키는 것으로 이루어져 있다.

따라서, 본 발명의 목적은, 일반적으로 정밀주조(Precision Casting)로 행해지는 수법으로, 미리 고온으로 가열된 주형에 용융금속을 쏟아 넣는 고온주형법(High-Temperature Mold)을 이용하며, 탄소강이나 스텐레스강 등의 얇은살 주조에 유용한 주형(내화물 성형품)을 제조하는 방법을 제공하는 것이다.

본 발명의 다른 목적은, 주형에의 주탕(注湯)시에 기체의 발생이 없고, 기포 등의 주조결함을 방지할 수 있으며, 탕의 흐름이 양호하여 주강품 등의 얇은살 주조가 가능하고, 주강 주조시의 유기 바인더의 연소에 의한 가탄 등의 물성악화를 급급적 방지할 수 있고, 더욱이 주조시의 라이저(riser)의 필요량이 적으며, 고온주형의 방법의 실시에 적합한 주형을 제조하는 방법을 제공하는 것이다.

본 발명의 또 다른 목적은, 유기 바인더에서 무기 바인더로 전환하는 공정에서, 바인더 전환을 위한 수축을 급급적 방지할 수 있으며, 이에 의해 처수정밀도에 뛰어난 주형을 제조할 수 있는 주형의 제조방법을 제공하는 것이다.

본 발명의 또 다른 목적은, 저온에서 고온에 이르는 넓은 온도범위에서 뛰어난 강도를 가지며, 경합금으로부터 주강품에 이르는 주조 재료에 있어 이용할 수 있는 다양한 주형을 제조하는 방법을 제공하는 것이다.

본 발명의 또 다른 목적은, 상기한 뛰어난 특성을 갖는 고온주형에 적합한 주형을 비롯하여 여러가지 주형과 중자(中子, core), 및 벽감 장식물, 미술품, 위생기구 등의 내화물 성형품을 제조하는 데에 사용되는 내화물 성형품용 바인더를 제공하는 것이다.

본 발명에 의하면, 상기한 목적들은 하기의 공정으로 이루어짐을 특징으로 하는 내화물 성형품의 제조방

(a) 골재와 제 1 바인더를 결합하여 성형용 소재를 형성하는 공정 ;

(가) 주가표를 44주 또는 48주(탄소는 제외) 및 3A주 또는 3B주의 금속알루미늄 및 그들의 부분 가수분해
체 중에서 선택된 1종 또는 2종 이상의 금속알루미늄류와, 알칼리금속 또는 알칼리토금속인 알칼리화합물
(금속알루미늄, 금속수산화물 및 그들의 염 중에서 선택된 1종 또는 2종 이상의 존재를) 함유하는 알로
이드성으로 이루어지는 제2인더를, 전기 용융 (a)에 의해 용융된 용융물 소재에 합질시켜 가수분해시키
고; 및

(c) 성형품 소재를 건조시켜 고온에서 소성하는 공정.

상기한 공정에서 얻게 되는 내화물 성형물은, 주형 또는 종자로 사용될 수 있으며, 고온소성 후에 다시 고온에서 소결하는 공정을 부가함으로써 강도를 한층 증대시킬 수 있다.

또, 인베스트먼트주조(investment casting)에 사용되는 종자들이(入) 주형은, 하기의 공정으로 이루어짐을 특징으로 하는 종자들이(入) 주형인 내화물 성형품의 제조방법에 의해 얻어진다:

(b) 골재와 제1바인더를 결합하여 중자 소체를 형성하는 공정 ;

(b) 주기율표 4A족 또는 4B족(탄소는 제외) 및 3A족 또는 3B족의 금속알루미늄 및 그들의 부분 가수분해물 중에서 선택된 1종 또는 2종 이상의 금속알루미늄드류와, 알칼리금속 또는 알칼리토금속의 알칼리화합물을 함유하는 알코올 용액으로 이루어지는 제 2 바인더를, 전기 공정 (a)에 의해 생성된 소재로 합성시켜 가수분해시키는 공정;

(c) 상기 중자 소체를 주형내에 위치를 정하고, 이 주형내에 소실모형재(消失模型材: Lost Model Material)를 주입하여, 상기 중자 소체를 감싸 몰린 소실모형(Lost Model)을 형성하는 공정;

(d) 상기 소실모형에 슬러리(Slurry) 및 스티코(Stucco; 치장벽토) 입자들을 교대로 수회 도포하여 내화벽층을 형성한 후, 건조시키는 공정 ;

(e) 상기 소셜모형을 소셜시키는 공정 ; 및

(f) 상기한 종자 소재와 상기한 내화물층을 동시에 소성하는 공정.

즉, 종자들이(入) 주형인 내화를 성형품을 제조하는 방법에서는, 종자와 주형(외형)을 도시에 소성(bake)한다.

제 1 바인더는 유기계(열경화성수지, 자경성수지 등) 또는 무기계(물유리)(Water glass 등)일 수 있다. 바인더의 가수분해 반응은 대기중의 수분, 가습기에 의한 수분, 합수알코올 층의 수분에 의해 행해질 수 있다. 주형을 제조하는 경우에는, 고온에서의 소성 후에, 고온 상태에 있는 주형에 용융된 수지를 주입하고, 용액이 굳어지는 때를 기다린 후, 주형을 통상의 주조(鑄造, green sand mold), 압입주조, 저압주조, 다이캐스팅 주조(Die-casting 등)에 있어서 종자로서 사용될 수 있다.

상기한 제조방법에 사용되는 바인더로는, 알코올 용제 중에 바인더 성분으로서, 하기 일반식

$$R_m M^1(OR)_{4-m} \text{ 또는 } M_2(OR)_8$$

(단, 식중, M'은 주기를표 4A족 또는 탄소수를 제외한 48족의 금속을, M₂는 주기를표 3A족 또는 3B족의 금속을 나타내며, R은 서로 동일하거나 또는 다른 탄소수 1~6개의 알킬기, 탄소수 6~8개의 아릴기, 탄소수 2~6개의 알콕시알킬기, 또는 탄소수 7~12개의 아릴옥시알킬기이며, M'이 Si인 경우 n은 0~3의 정수이고, M'이 Si가 아닌 경우에는 n은 0이다)로 표시되는 알코올 가용성의 금속알콕시드 및 그들의 부분 가수분해를 중에서 선택된 1종 또는 2종 이상의 금속알콕시드류를 금속산화물로 환산하여 1~50중량의 양으로 함유하며; 또, 하기 일반식

$$M \cdot OR' \text{ 또는 } M'(OR')$$

(다, 식중 \bar{N} 은 알칼리금속을, \bar{N} 은 알칼리도금속을 나타내며, R'는 수소 또는 탄소수 1~6개의 알킬기를 나타낸다)로 표시되는 알코올 가용성의 알칼리화합물을 금속산화물로 환산하여 1~16중량의 양으로 함유하는 것임을 특징으로 하는 내화물 형성용 조성물이다.

본 발달에 있어서, 바인더 성분을 구성하는 금속알콕시드는 주기율표 4A족 또는 탄소를 제외한 4B족의 금속 M 또는 주기율표 3A족 또는 3B족의 금속 M 의 금속알콕시드 또는 그들의 부분 가수분해물이다. 여기에

서, 금속알루미늄을 형성하는 금속 M'의 예로는, 주기율표 4A족 금속으로서 Ti(티탄), Zr(지르코늄) 등을 들 수 있고, 또 탄소와 제외한 주기율표 4B족 금속으로서 Si(규소), Ge(게르마늄), Sn(주석), Pb(납) 등을 들 수 있고; M의 예로는, 주기율표 3A족 금속으로서 Sc(스칸듐), Y(이트륨) 등을 들 수 있고, 또 3B족 금속으로서 B(붕소), Al(알루미늄), Ga(갈륨) 등을 들 수 있다.

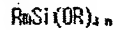
또, 상기한 금속알콕시드를 형성하는 R은, 서로 동일하거나 또는 다른 탄소수 1~6개의 알킬기, 탄소수 6~8개의 알킬기, 탄소수 2~6개의 알콕시알킬기 또는 탄소수 7~12개의 마릴옥시알킬기이다. 구체적으로, 알킬기로서는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 아밀기(amy), 헥실기, 시클로헥실기, 부틸기, 이소부틸기, t-부틸기, s-부틸기 등을 들 수 있으며 ; 마릴기의 예로는, 페닐기, 톨릴기(tolyl), 크실릴기(xyl) 등을 들 수 있고 ; 알콕시알킬기의 예로는, 에톡시메틸기, 메톡시이소프로필기, 에톡시프로필기, 에톡시부틸기, 메톡시메틸기, 메톡시이소프로필기, 에톡시부틸기 등을 들 수 있으며 ; 마릴옥시알킬기의 예로는, 페녹시메틸기, 페녹시 에틸기, 페녹시 프로필기, 페녹시부틸기, 톨릴옥시메틸기, 톨릴옥시에틸기,

톨릴옥시프로필기, 톨릴옥시부틸기 등을 들 수 있다.

또, 상기한 금속알콕시드의 부분 가수분해물로서는, 그것의 가수분해물이 5% 이하이고, 알코올 용제에 용해되는 것이라면, 특별히 제한되지 않으며, 부분 가수분해물은 직쇄상(곧은 사슬모양)이거나, 망상조직(Network) 또는 고리상인 상관없다.

또, 상기한 금속알콕시드 및 그들의 부분 가수분해물로 이루어지는 금속알콕시드류는, 1종만을 단독으로 사용해도 좋고, 또는 2종 이상의 혼합물로서 사용해도 좋다.

본 발명에 있어, 상기한 금속알콕시드류로서 가장 바람직한 것은, 주형사의 성분이며, 쉽게 모래와 결합할 수 있다는 점에서, 하기의 일반식



(단, 식중 R은 서로 동일하거나 또는 다른 탄소수 1~6개의 알킬기, 탄소수 6~8개의 아릴기, 탄소수 2~6개의 알콕시알킬기 또는 탄소수 7~12개의 아릴옥시알킬기이며, m은 0~3의 정수이다)로 표시되는 규산에스테르류(Silicate esters), 알킬규산에스테르류 및 그들의 부분 가수분해물 중에서 선택된 1종 또는 2종 이상의 규산에스테르이다.

구체적으로, 테트라알콕시실란류(tetraalkoxysilanes)의 예로는, 테트라메톡시실란, 테트라에톡시실란, 테트라프로폭시실란, 테트라이소프로폭시실란, 테트라부톡시실란, 메톡시트리메톡시실란, 디메톡시디메톡시실란, 에톡시트리메톡시실란, 메톡시트리이소프로폭시실란, 디메톡시디이소프로폭시실란, 및 메톡시트리부톡시실란을 들 수 있고; 알킬트리알콕시실란류(alkyltrialkoxysilanes)의 예로는, 메틸트리메톡시실란, 메틸트리에톡시실란, 메틸트리프로폭시실란, 메틸트리이소프로폭시실란, 메틸트리부톡시실란, 에틸트리메톡시실란, 에틸트리에톡시실란 및 에틸트리이소프로폭시실란을 들 수 있다.

디아릴디알콕시실란류(dialkyldialkoxysilanes)의 예로는, 디메틸디메톡시실란, 디메틸디에톡시실란, 디메틸디프로폭시실란, 디메틸디이소프로폭시실란, 디메틸디부톡시실란, 디에틸디메톡시실란, 디에틸디에톡시실란, 디에틸디프로폭시실란, 디에틸디이소프로폭시실란, 디에틸디부톡시실란, 트리알킬알콕시실란류(trialkylalkoxysilanes)의 예로는, 트리메틸메톡시실란, 트리메틸에톡시실란, 트리메틸프로폭시실란, 트리메틸이소프로폭시실란, 트리메틸부톡시실란, 트리메틸메톡시실란, 트리메틸에톡시실란, 트리메틸프로폭시실란 및 트리메틸이소프로폭시실란을 들 수 있다.

아릴옥시실란류(aryloxysilanes)의 예로는, 테트라페녹시실란, 테트라톨릴옥시실란 등을 들 수 있고; 알킬아릴옥시실란류(alkylaryloxysilanes)의 예로는, 메틸트리페녹시실란, 메틸트라페녹시실란, 디메틸디페녹시실란, 디에틸디페녹시실란 및 메틸트리톨릴옥시실란을 들 수 있다.

알콕시알킬실란류(alkoxyalkylsilanes)의 예로는, 테트라메톡시메틸실란, 테트라메톡시에틸실란, 테트라메톡시이소프로필실란, 테트라메톡시세틸실란, 테트라메톡시에틸실란 및 테트라메톡시이소프로필실란을 들 수 있고; 아릴옥시알킬실란류(aryloxyalkylsilanes)의 예로는, 테트라페녹시메틸실란, 테트라페녹시에틸실란, 테트라페녹시프로필실란, 테트라페녹시이소프로필실란 및 테트라톨릴옥시메틸실란을 들 수 있다.

그리고, 그외의 바람직한 금속알콕시드류로서는 트리메톡시보린, 트리에톡시보린, 테트라부톡시탄, 테트라부톡시지르코늄 및 트리이소프로폭시알루미늄을 들 수 있다.

이들 금속알콕시드류의 함유량에 대해서는, 금속산화물로 환산하여(예를 들어 금속알콕시드류가 규산에스테르류인 경우에는 SiO_2 로 환산) 1~50중량%, 바람직하게는 4~30중량%의 범위의 것이 좋다. 1중량%보다 적으면, 내화물 성형품으로 하는 경우, 금속알콕시드류에서 유래한 금속산화물의 함유량이 부족해지고, 주형을 다룰때 요구되는 소정의 강도(예를 들어 $10kg/cm^2$ 이상, 바람직하게는 $30kg/cm^2$ 이상)의 내화물 성형품을 얻을 수 없고, 한편 50중량%를 초과하면, 용해도의 관점에서 알칼리화합물의 용해량이 0.5중량% 미만인 되어, 소정의 강도를 얻을 수 없게 된다.

또, 다른 바인더 성분인 알칼리화합물에 대해서는, 금속 R의 예로서 리튬, 나트륨, 칼륨 등을 들 수 있고, 바람직하게는 나트륨과 칼륨을 들 수 있다. 또, 상기한 알칼리금속의 알콕시드를 형성하는 치환기 R의 예로는, 수소; 탄소수 1~6개의 알킬기, 예를 들어 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, 펜틸기, 헥실기 및 시를로헥실기; 페닐기; 톨릴기; 알콕시알킬기; 또는 아릴옥시알킬기를 들 수 있다. 이들 알칼리화합물은 1종만을 단독으로 사용해도 좋고, 2종 이상의 혼합물로서 사용해도 좋다.

이들 알칼리화합물의 함유량에 대해서는, 금속산화물로 환산하여(예를 들어, 알칼리화합물의 금속이 나트륨인 경우에는 Na_2O 로 환산) 0.5~16중량%, 바람직하게는 1~10중량%의 범위의 것이 좋다. 0.5중량%보다 적으면, 내화물 성형품으로 하는 경우, 알칼리금속의 알콕시드류에서 유래한 금속산화물의 함유량이 부족해지고, 소정의 강도(예를 들어 $10kg/cm^2$ 이상, 바람직하게는 $30kg/cm^2$ 이상)의 내화물 성형품을 얻을 수 없고, 한편 16중량%를 초과하면 용해도 관점에서 SiO_2 의 용해량이 1중량% 미만인 되어, 소정의 강도를 얻을 수 없게 된다.

또, 상기한 바인더 성분, 즉 금속알콕시드 및 알칼리화합물을 용해하는 알코올 용제로서는, 예를 들어 메틸알코올, 에틸알코올, 프로필알코올, 이소프로필알코올, 부틸알코올, 이소부틸알코올, 아밀알코올, 헥실알코올, 시를로헥실알코올, 메틸렌글리콜, 디메틸렌글리콜, 프로판글리콜, 에틸셀룰로오브(ethylcellulose), 메틸셀룰로오브, 프로필셀룰로오브, 부틸셀룰로오브, 페닐메틸셀룰로오브 및 페닐에틸셀룰로오브를 들 수 있다.

본 발명의 내화물 성형품용 바인더에는, 다양한 목적으로 상기한 것 이외의 첨가제를 첨가할 수 있다. 예를 들어, 합성성을 개선할 목적으로 도데실벤젠설포나트륨(Sodium dodecylbenzenesulfonate)와, 폴리메틸글리콜알킬아릴에스테르 등의 알칼리 또는 중성의 계면활성제 등을 들 수 있다.

본 발명의 내화물 성형품용 바인더를 사용하여 제조할 수 있는 다양한 내화물 성형품으로는, 이들의 제조

에 있어서 하기의 단계로 구성된 공정이 적용된 것이거나 하다면 어떤 것이라도 가능하다 :

골재와 소체 바인더(제 1 바인더)를 결합하여 성형품 소체를 성형하는 단계 ; 이 성형품 소체에 본 발명의 바인더를 합침시키고, 합성한 바인더 중의 알코올 용제를 제거하거나 제거하지 않는 단계 ; 상기한 성형품 소체 중에 합성한 바인더 성분을 가수분해하는 단계 ; 및 얻어진 성형품 소체를 건조시켜 소성하는 단계.

이러한 성형품의 구체적인 예로는, 성형주조에서 사용되는 소형(模型: fired molds)이나 중자(中子: cores), 셀룰로오스주조에서 사용되는 주형이나 중자, 정밀주조법의 일종인 인베스트먼트주조(investment casting)에서 사용되는 중자, 세라믹 주형주조의 주형이나 중자, 중력-다이캐스팅 주조 및 압력-다이 캐스팅에 사용되는 중자, 벽감 장식물이나 미술품 또는 위생기구 등의 내화물 성형품 및 세라믹 관련제품 등을 들 수 있다.

여기에서, 성형품 소체를 성형하기 위한 골재로는, 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 규사(Siliceous sand), 석영, 지르콘(Zircon), 용융실리카, 실리카 분말, 몰라이트(Mullite), 합성 몰라이트, 사모트(Chamotte), 합성사모트 등을 들 수 있고, 실제의 사용에 있어서는, 제조되는 내화물 성형품의 용도 등에 따라서, 이들 중에서 1종 또는 2종 이상을 알맞게 선택하여 사용할 수 있다.

상기한 골재와 함께 사용되는 소체 바인더(제 1 바인더)에 대해서도, 특별히 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 유기 바인더로는 셀룰로오스주조에서 사용된 페놀수지 등의 열경화성수지계, 자경성의 우레탄수지계, 푸란수지계 및 페놀수지계 등을 들 수 있고 ; 반면 무기 바인더로는 물유리(water glass), 콜로이드 실리카 등을 들 수 있다. 이 소체 바인더에 대해서도 실제의 사용에 있어서는, 제조되는 내화물 성형품의 용도에 따라서, 이들 중에서 1종 또는 2종 이상을 알맞게 선택하여 사용할 수 있다.

상기한 골재와 소체 바인더를 결합하여 성형품을 성형하는 방법에 대해서도, 특별히 제한되는 것은 아니며, 종래 공지의 방법을 이용할 수 있다.

성형품 소체에 본 발명의 바인더를 합침시키는 방법에 대해서는, 예를 들어, 성형품 소체를 바인더 중에 침지하고, 다음에 바인더에서 성형품 소체를 꺼집어내어 바인더를 빼는 "합침→액체배기"의 방법이나, 이 합침→액체배기 공정 후에 건조공정을 거쳐 알코올 용제를 제거하는 "합침→액체배기→건조"의 공정을, 필요에 따라 수회 반복하는 방법이나, 감압하에 성형품 소체에 바인더를 합침시키는 방법, 및 사워에서와 같이 바인더를 분무하는 방법 등을 들 수 있다.

상기한 방법들에 의해 성형품 소체 중에 합침된 바인더 성분을 가수분해하는 방법에 대해서는, 예를 들어, 대기중에 방치하는 방법, 온도 30~80°C 및 습도 40~100%의 가열, 가습의 상태에서 소정의 시간동안 방치하는 방법, 가압실에서 1~7kg/cm²의 가압 조건하에 증기를 도입하여 실시하는 방법, 합수알코올 중에 침지시키는 방법, 계면활성제를 함유한 수용액 중에 침지하는 방법 등을 들 수 있다.

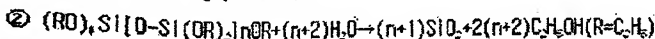
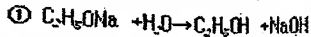
상기 가수분해를 종료한 후, 얻게 되는 성형품 소체를 적당한 방법으로 건조시키고, 이어서 600°C 이상, 바람직하게는 1000~1100°C에서 소성하여, 내화물 성형품을 얻는다.

본 발명은, 알코올 용제 중의 알릴실리케이트나 아릴실리케이트의 부분 가수분해물에 알칼리화합물을 도입하기 때문에, 예를 들어, 나트륨알콜레이트(Sodium alcoholate) 또는 수산화나트륨 등을 사용하는 것을 특징으로 한다. 나트륨알콜레이트는 갈알릴리지만, 알릴실리케이트 또는 아릴실리케이트 등의 금속알콕시드류를 가수분해시키는 일없이, 균일하게 용해될 수 있다.

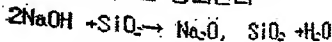
본 발명에 있어서 바인더의 경화용 기구는 정해지 있지는 않지만, 다음과 같이 요약될 수 있는 것이다.

1. 나트륨알콜레이트로서, 예를 들어 나트륨에틸레이트(C₂H₅ONa); 알릴실리케이트로서, 예를 들어 에틸실리케이트를 각각 필요한 분량으로 알코올에 혼합한다.

2. 가수분해는 다음의 반응에 의해 NaOH와 SiO₂를 생성한다.



3. 가수분해에 의해 생성된 NaOH와 SiO₂로부터 Na₂O, SiO₂를 생성하여 고온강도(High-Temperature Strength)를 강화한다.



가수분해 후, 바인더 강도는 200°C에서부터 서서히 알릴실리케이트의 가수분해에 의해 생성된 SiO₂의 강도에 의해 치환되며, 다시 400°C에서부터 서서히 Na₂O, SiO₂가 생성되며, 고온에서의 강도가 강화되게 된다.

성형품 소체의 바인더로 유기 바인더를 사용한 경우, 또는 소성공정 중 약간의 수분이 생기는 경우에는, 소성공정 중에 가수분해가 일어나기 때문에, 소성공정 전의 오토클레이브(autoclave) 등의 가열, 가습 장치를 사용하여 가수분해 공정을 생략할 수 있다.

본 발명에 의하면, 본 발명의 내화물 성형품 바인더(제 2 바인더)는 알코올용액이기 때문에, 골재와 소체 바인더(제 1 바인더)에 의해 성형된 성형품 소체 중에 효과적으로 혼합되며, 가수분해 공정 및 여인의 건조 공정 중에, 바인더 성분 중의 금속알콕시드류로부터 금속산화물이 생성되고, 또 바인더 중의 알칼리화합물과 알칼리화합물이 생겨, 연이어 행해지는 소성 공정에 의하여 금속알콕시드류에서 유리한 금속산화물과 알칼리화합물에서 유리한 금속산화물이 서로 골재와 결합하여, 이것에 의해 내화물 성형품의 높은 강도가 얻어진다.

이상과 같이, 본 발명에 의하면, 제 1 바인더의 유기계 바인더를 함유한 성형품 소체를, 제 2 바인더로 대체한 후, 고온에서 소성처리함으로써, 무기의 성형품 소체로 전환시킬 수 있고, 저온에서 고온에

이르기까지 강도를 증대시킬 수 있다. 이에 의해 소성 또는 소결시에 성형품의 형이 붕괴하는 것을 방지하기 위한 물리적 형상유지수단이 필요하게 되거나, 간단해진다. 또, 소성(소결) 온도도 종래의 방법에서 보다 낮아지고, 생산성이 향상된다.

이 방법에 의해 종자를 성형하는 경우에는, 주조시에 종자로부터의 기체발생이 적기 때문에 성형조건, 금형구조나 다이캐스팅 주조에서 그대로 사용할 수 있다. 또, 주조시 수포등의 주조결함의 발생을 가급적 억제할 수 있다. 특히 소성온도를 높게 하여 소결한 경우에는, 성형품, 주형, 종자의 강도는 더욱 증대된다.

또, 본 발명에 의하면, 제2바인더를 합침시킨 종자를 사용하여 종자와 주형을 동시에 소성할 수 있다. 이는 정밀주조용 성형에 있어서 제조 공정을 단순화한다.

본 발명에 사용되는 골재로서, 규사, 톨라이트, 알루미나, 석영, 지르콘 등이 가능하고, 이 골재에 혼합되는 제1바인더로는 유기계, 무기계 어느 것도 무방하다.

제 2 바인더로는, 알킬실리케이트 또는 아릴실리케이트를 포함한 금속알콕시드류와, 나트륨알루미늄실리케이트를 함유한 알칼리화합물을 함유하는 것으로, 이때 각 성분의 혼합비율은, 가수분해후의 Na_2O 와 SiO_2 의 구성비율에 대응시키는 것이 바람직하다. 또 가수분해반응은 대기중의 수분, 가습기에 의한 수분, 함유알코올 중의 수분을 이용해도 좋다.

본 발명의 방법에 의해 주형을 제조할 때, 주형을 고온에서 소성한 직후에 용융금속으로 주탕(注湯)하는 것이 바람직하며, 고온의 주형에 주탕함으로써, 용융금속의 흐름을 개선시킬 수 있고, 이로써 얇은 두께를 갖는 제품을 얻는 것이 가능해지기 때문이다. 이 때문에 스테레스주강 등의 얇은 두께 제품의 주조가 가능해진다.

이하, 본 발명의 바인더를 사용하는 내화물 성형품의 제조방법에 대하여, 그 대표적인 방법을 도면을 참조하여 상세히 설명한다.

제 1 도는 본 발명에 따른 실시예인 고온주형을 제조하는 방법을 보여주는 공정도이다. 먼저 주형의 주원료로서 골재와 유기 바인더(제 1 바인더)를 배무려 반죽한다(제 1 도, 단계 100A).

골재로서는 예를 들어 규사를 사용한다. 바람직하게는, 규사로 JIS 규격 G5901(1954)의 규정에 의한 8호가 좋다. 또 지르콘 모래, 알루미나 또는 용융 실리카도 사용할 수 있다. 유기 바인더로서는 예를 들어 페놀수지를 사용하는데, 주원재료의 전체 중량에 대해 약 2%의 양으로 사용하여 통상적 셀룰로오스에 의해 성형한다(단계 102A).

다음으로, 형성된 주형을 제 2 바인더에 약 10분간 침지한다(단계 104A). 여기에서 사용되는 제 2 바인더로는, 나트륨알루미늄실리케이트와 에틸실리케이트를, Na_2O 로 농도 환산하여 2% 및 SiO_2 로 농도 환산하여 12%를 생략할 수 있는 분량을 동시에 알코올에 혼합한 것으로 한다.

그런 다음, 상기 주형을 합수알코올에 10분간 침지하여 가수분해하고(단계 150), 이어서 건조시킨다(단계 106). 제 1 바인더로서 가열에 의해 수분을 발생하는 유기 바인더를 사용한 경우에는, 발생한 수분만으로 가수분해 반응을 실시할 수도 있고(단계 151), 이때는 건조공정이 필요하다.

상기 주형을 1000°C에서 1시간 소성하여, 세라믹주형을 완성한다(단계 152). 세라믹주형이 소성직후 1000°C의 온도에 있는 동안, 1600°C의 용융강을 주형에 주탕한다(단계 154). 냉각후, 주형을 제거하고 제품을 완성한다(단계 158).

제1도의 실시예에 의하면, 종래 제 1 바인더로서 널리 사용되고 있는 수지인, 열경화성 수지를 제 1 바인더로 함유한 피복처리된 모래를 사용하여 고온 소성을 적용할 수 있다. 즉, 종래의 피복처리된 모래는 약 200°C에서 경화되지만, 고온(약 1000°C)에 소성할 수는 없었다. 그러나, 본 발명에 따르면, 주형 소재의 표면에 제 2 바인더를 합침시켜 가수분해함으로써, 충분한 고온 강도를 갖게 할 수 있다. 이 때문에 고온(약 1000°C)에서 소성한 직후에 용융금속을 주탕할 수 있게 된다. 이와 같이 고온의 주형, 주탕에 의하여 얇은살 제품의 주조가 가능케 된다.

또, 제 1 도의 실시예에 있어서는, 주형을 제조하는 경우에 대하여 설명하였지만, 주형에 대해서뿐만 아니라, 종자만을 조형할 때도, 제 1 도에서 보여주는 실시예의 방법으로 행할 수 있다.

제 2 도는, 본 발명에 의한 종자들(入) 주형을 제조하는 경우의 공정을 보여주는 공정도이며, 제 3 도는 이 공정의 전반부의 설명도, 제 4 도는 이 공정의 후반부의 설명도이다.

먼저, 종자의 주원료로서 골재와 유기 바인더(제 1 바인더)를 배무려 반죽한다. 골재의 예로는, 규사(90중량% 실리카분말10중량%)를 혼합하여 사용한다. 여기에서, 규사는 JIS규격 G5901(1954)의 규정에 의한 8호가 바람직하다.

제 1 바인더로는 페놀수지 등의 열경화성 수지를 사용할 수 있다. 제 1 바인더는 레진셀룰로오스 등에서 널리 사용되고 있는 것이며, 약 200°C에서 경화하고, 특히 저온에서의 충분한 강도를 갖는다. 그러나 소성시 등의 고온 처리 과정 중에 상기한 제 1 바인더의 강도를 잃는다.

다음에 상기에서 형성된 종자-소재 10을 제 2 바인더에 약 10분간 침지하여 바인더 합침층 12를 형성한다(단계 104, 제3도). 상기 종자-소재 10을 합수알코올에 10분간 침지하여, 합침된 바인더 성분을 가수분해한다. 제 2 바인더는, 나트륨알루미늄실리케이트와 에틸실리케이트를 무수 알코올에 혼합한 것이다. 이 바인더는 종자소재 10의 표면에 알맞은 깊이까지 베어들어, 열간강도(熱間強度)를 증대시키는 작용을 한다.

즉, 전기한 단계 100에서, 골재에 혼합된 제 1 바인더는 통상 250°C 정도까지는 충분한 강도를 유지하며 300°C를 넘으면 강도가 급격히 저하하지만, 단계 104에서 합침시키는 제 2 바인더는 250~1000°C에서 충분한 열간강도를 종자에 부여하는 작용을 갖는 것이다.

다음에 상기한 바와 같이 하여 바인더를 합침시킨 종자-소재 10을 건조시킨다(단계 106). 건조 후에, 종

자소체 10에 파라핀 왁스를 바른다(단계 108, 제30도), 이 도포는 80~90℃에서 용융된 파라핀 왁스 속에 제 2 바인더를 함침시킨 중자 소체 10을 1분 정도 침지함으로써 실시한다. 그 결과 표면에 왁스층 14가 형성되고, 중자 소체 10의 모래가 떨어지는 것을 방지한다. 또 중자의 강도를 증가시키며, 중자를 이송하는 과정에서 중자의 파손을 막아주고, 중자를 보존하는 과정에서 중자가 습기를 빨아들이는 것을 막는다. 또, 이 왁스층 14에는 다음 공정의 왁스페턴의 성형성을 좋게 하는 효과도 있다.

이와 같이 중자 소체 10에 바인더를 함침시켜서 얻은 바인더-함침층 12의 외측에 왁스층 14를 형성함으로써, 제 3 도에 보여주는 중자 10A가 완성된다. 이 중자 10A를 금형 18내에 고정시키고, 금형 18내에 왁스나 발포스티렌 등의 소실모형 재료를 사출하여 소실모형 20을 형성한다(단계 110, 제40도).

이와 같이 중자 10A를 감산 상태의 소실모형 20의 외측에 내화물로 피복처리한다. 즉, 소실모형을 슬러리 반응조에 침지처리하고(단계 112), 이어서 스테코 입자들을 뿌리는 공정(단계 114)을 수회 반복하여, 소정의 두께의 내화물층 22를 형성한다(제4E도). 여기에서 사용되는 내화물은 중자 소체 10의 골재와 같은 것을 사용할 수 있다. 그리고 이 내화물층 22를 충분히 건조시킨 후(단계 116), 소실모형 20을 탈납(脫蠟) 왁스를 분리하는 것)하고 (단계 118) 다시 소성한다(단계 120).

탈납에 의해 중자 10A의 왁스층 14는 소실하고, 중자 10A의 표면에는 바인더함침층 12가 나타난다. 이 소성에 의하여 바깥층의 내화물층 22와 함께 안쪽의 왁스층 14를 제거한 중자 10A도 동시에 소성된다. 이 결과 중자 소체 10, 바인더-함침층 12를 포함하는 세라믹 셀 주형 24가 얻어진다(제4E도).

탈납(단계 118)은 오토클레이브에 의해 고온 수증기 중에서의 가열에 의해 행해지는데, 이때 바인더 함침층 12에 내포된 제 2 바인더의 가수분해반응이 진행된다. 그리고 이후의 소성에 의해 전기 요약원 경화기 구에 대하여 열반응이 일어나고, 바인더함침층 12의 강도가 더욱 증대된다.

중자 10A 및 내화물층 22를, 오토클레이브에서의 가수분해반응 및 건조 후에, 다시 가열하여 800~1000℃에서 0.5~20시간 동안 소성하며, 이런 고온을 유지하면서 다음 주탕 공정으로 옮긴다. 소성온도와 소성시간은, 사용하는 골재의 열팽창률에 의해 바뀌어지는 것은 물론이다.

주탕 공정에서, 주형 24내의 공간으로, 즉 내화물층 22와 바인더-함침층 12의 틈사이로, 약 1600℃의 용융금속 등의 용융금속을 주탕한다(단계 122). 그리고 냉각후, 틀을 해제하고(단계 124), 중자 소체 10A를 제거한다(단계 126).

상기의 중자 소체 10A 및 내화물층 22의 제거는, 예를 들어 전동이나 충격등의 물리적 수법에 의해 중자 10A의 대부분을 제거하고, 잔부를 용융가성소다에 침지하여 이것을 용융함으로써 실시한다. 그 결과, 제 5도에 완성된다(제4F도).

제 5 도는, 주형 이외의 세라믹 성형품(예를 들어, '벽감 장식물)을 제조하는 다른 실시예를 보여주는 공정도이다. 제 5 도에서는, 제 1 도에 있어서의 주형 소체의 성형공정(단계 102A)이 성형품 소체의 성형공정(단계 102B)으로 바뀐 것뿐이다. 따라서, 제 1 도의 각 단계에 대응하는 단계에 부호 8을 붙이고, 상기한 설명들은 반복하지 않는다. 제 5 도의 공정에 의해 주형이나 중자를 제작하면, 금형주조나 다이-캐스팅 주조에 사용가능한 강도를 줄 수 있다. 더욱이, 제 5 도의 성형품은 강도를 증대시키기 위하여 소성온도를 높이고, 예를 들어 1100℃ 이상으로 가열하여 소결시켜도 좋다. 이 경우에 인베스트먼트주조에 단독으로 사용가능한 세라믹 중자를 얻을 수 있다.

이하, 실시예 및 비교예에 의거하여 본 발명을 구체적으로 설명한다.

[실시예 1]

에틸실리케이트 4[에틸실리케이트 40; 조성 SiO₂의 함량 40.6%, 점도 4.8 c.P.(25℃)] 369.5g을 2의 밀폐가능한 혼합용기에 분취하여, 여기에 이소프로필알코올 319.4g과 28중량%의 NaOCH₃ 에탄올용액 311.1g을 첨가하고, 교반기를 사용하여 밀폐상태에서 30분간 교반하고, 실시예 1의 내화물 성형품을 바인더를 조제하였다.

상기 실시예 1의 바인더에 있어서의 금속알콕시드류 및 알칼리화합물의 농도는, 각각 금속산화물 SiO₂로 환산하여 15중량%이며, 또 Na₂O로 환산하여 5중량%였다.

한편, 지르콘-피복처리된 모래(7호 모래; 페놀수지 2중량% 함유)를 사용하고 10mm×10mm×50mm크기의 시험체(성형품 소체)를 성형하였다.

시험체를 실온에서, 상기한 실시예 1의 하인더 중에 밀폐상태에서 30분간 침지한후, 시험체를 꺼집어 내어 5분간 액체를 뺐다.

이렇게 하여 얻은 시험체를, 할수알코올(60%) 중에 10분간 침지하여, 시험체 속에 함침된 바인더를 가수분해한 후, 80℃에서 60분간 건조시켰다.

이렇게 얻게 된 시험체를 1000℃의 소성로 안에 장치하여, 1000℃에서 1시간 소성하고, 이어서 실온이 될 때까지 방냉한 후, 노에서 꺼집어 내어, 항절강도(抗折強度)를 측정하였다. 그 결과는 항절강도는 60kg/cm²이었다. 항절강도는 JIS-K-6910에 준하여 측정하였다. 이때, 시험체의 크기는 상기한 처수로 하였다.

[실시예 2]

에틸실리케이트 51[에틸실리케이트 51; 조성 SiO₂의 함량 51.0%, 점도 4.86 c.P.(25℃)] 382.3g을 2의 밀폐가능한 혼합용기에 분취하여, 여기에 이소프로필알코올 53.8g과 28중량%의 NaOCH₃ 에탄올용액 563.9g을 첨가하고, 교반기를 사용하여 밀폐상태에서 30분간 교반하고, 실시예 2의 내화물 성형품을 바인더를 조제하였다.

상기 실시예 2의 바인더에 있어서의 금속알콕시드류 및 알칼리화합물의 농도는, 각각 금속산화물 SiO₂로

환산하여 19.5중량%이며, 또 Na_2O 로 환산하여 9중량%였다.

한편, 지르콘, 피복처리된 모래(7호 모래 ; 페놀수지 2중량% 함유)를 사용하여 $10\text{mm} \times 10\text{mm} \times 50\text{mm}$ 크기의 시험체(성형품 소재)를 성형하였다.

시험체를 실온에서, 상기한 실시예 2의 바인더 중에 밀폐상태에서 30분간 침지한 후, 시험체를 꺼집어 내어 5분간 액체를 뺐다.

이렇게 하여 얻은 시험체를, 온도 30°C 및 습도 95%의 조건 속에 1.5시간 동안 노출시키고, 온도 80°C 및 습도 95%의 조건 속에 2.5시간 동안 노출시켜서, 시험체 속에 함입된 바인더를 가수분해한 후, 80°C 에서 60분간 건조시켰다.

이렇게 얻어진 시험체를 1000°C 의 소성로 안에 장치하여, 1000°C 에서 1시간 소성하고, 이어서 실온이 될 때까지 방냉한 후, 노에서 꺼집어 내어 항절강도를 측정하였다. 그 결과는 항절강도는 $70\text{kg}/\text{cm}^2$ 이었다. 항절강도는 JIS-K-6910에 준하여 측정하였다. 이때, 시험체의 크기는 상기한 치수로 하였다.

[실시예 3]

상기한 실시예 1에서 사용한 것과 동일한 에틸실리케이트 40 200g을 2%의 밀폐가능한 혼합용기에 분취하여, 여기에 이소프로필알코올 100g을 첨가하고, 교반기를 사용하여 밀폐상태에서 30분간 교반한 후, 이 에틸실리케이트 40의 가수분해를 실시하고, 다시 6시간 밀폐상태에 유지하여, 가수분해를 30%의 에틸실리케이트 가수분해 용액을 조제하였다.

이렇게 조제된 에틸실리케이트 가수분해 용액에 21중량%의 NaOC_2H_5 에탄올용액 355.1g과 이소프로필알코올 344.9g을 첨가하고, 교반기를 사용하여 밀폐상태에서 30분간 교반하고, 실시예 3의 내화물 성형품용 바인더를 조제하였다.

상기 실시예 3의 바인더에 있어서의 금속알콕시드류 및 알칼리화합물의 농도는, 각각 금속산화물 SiO_2 로 환산하여 8.1중량%이며, 또 Na_2O 로 환산하여 3.4중량%였다.

이렇게 하여 제조된 실시예 3의 바인더를 사용하여, 상기 실시예 1에서와 동일한 방법으로 시험체를 형성하고, 시험체를 실온에서, 상기한 실시예 3의 바인더 중에 밀폐상태에서 30분간 침지한 후, 시험체를 꺼집어 내어 5분간 액체를 제거하고, 이어서 80°C 에서 60분간 건조시켰다.

실시예 3에서는 침지→건조를 반복한 후, 실시예 1에서와 같이 가수분해, 건조, 소성을 실시하였다. 이어서 실온이 될 때까지 방냉한 후, 노에서 꺼집어 내어, 가수분해, 건조 후에 대한 치수변화와 항절강도를 측정하였다. 치수측정은 캘리퍼스(Caliper ; 정확도 0.05mm)를 사용하여, 각 3점의 평균치로부터 구하였다. 그 결과는, 치수변화는 0.2%였고, 항절강도는 $80\text{kg}/\text{cm}^2$ 이었다.

[실시예 4]

상기한 실시예 1에서 사용한 것과 동일한 에틸실리케이트 40 100g을 0.5%의 밀폐가능한 혼합용기에 분취하여, 여기에 이소프로필알코올 50g을 첨가하고, 교반기를 사용하여 밀폐상태에서 10분간 교반한 후, 이 에틸실리케이트 40의 가수분해를 실시하고, 다시 6시간 밀폐상태에 유지하여, 가수분해를 25%의 에틸실리케이트 가수분해 용액을 조제하였다.

한편, 상기한 실시예 2에서 사용한 것과 동일한 에틸실리케이트 51 100g을 0.5%의 밀폐가능한 혼합용기에 분취하여, 여기에 이소프로필알코올 50g을 첨가하고, 교반기를 사용하여 밀폐상태에서 10분간 교반한 후, 이 에틸실리케이트 51의 가수분해를 실시하고, 다시 6시간 밀폐상태에 유지하여, 가수분해를 25%의 에틸실리케이트 가수분해 용액을 조제하였다.

이렇게 조제된 상기한 에틸실리케이트 가수분해 용액과 에틸실리케이트 가수분해 용액을 혼합한 후, 다시 가수분해시키기 위해 6시간 밀폐상태에 유지하여, 가수분해를 30%의 실리케이트 가수분해 용액을 조제하였다.

이렇게 조제된 에틸실리케이트 가수분해 용액 178.7g에 28중량%의 NaOH 에탄올용액 143.1g과 이소프로필알코올 678.2g을 첨가하고, 교반기를 사용하여 밀폐상태에서 30분간 교반하고, 실시예 4의 내화물 성형품용 바인더를 조제하였다.

상기 실시예 4의 바인더에 있어서의 금속알콕시드류 및 알칼리화합물의 농도는, 각각 금속산화물 SiO_2 로 환산하여 5.3중량%이며, 또 Na_2O 로 환산하여 2.3중량%였다.

이렇게 하여 제조된 실시예 4의 바인더를 사용하여, 상기 실시예 3에서와 동일한 방법으로 시험체를 형성하고, 시험체의 치수변화와 항절강도를 측정하였다. 그 결과는, 치수변화는 0.3%였고, 항절강도는 $85\text{kg}/\text{cm}^2$ 이었다.

[실시예 5]

상기한 실시예 1에서 사용한 것과 동일한 에틸실리케이트 40 368.5g을 2%의 밀폐가능한 혼합용기에 분취하여, 여기에 이소프로필알코올 319.4g과 28중량%의 NaOH 에탄올용액 311.1g을 첨가하고, 교반기를 사용하여 밀폐상태에서 30분간 교반하고, 실시예 5의 내화물 성형품용 바인더를 조제하였다.

상기 실시예 5의 바인더에 있어서의 금속알콕시드류 및 알칼리화합물의 농도는, 각각 금속산화물 SiO_2 로 환산하여 15중량%이며, 또 Na_2O 로 환산하여 5중량%였다.

한편, 지르콘-피복처리된 모래(7호 모래 ; 페놀수지 2중량% 함유)를 사용하고 $10\text{mm} \times 10\text{mm} \times 50\text{mm}$ 크기의 시험체(성형품 소재)를 성형하였다.

시험체를 실온에서, 상기한 실시예 5의 바인더중에 밀폐상태에서 30분간 침지한 후, 시험체를 꺼집어 내어 5분간 액체를 뺐다.

이렇게 하여 얻은 시험체를, 가수분해하지 않고 80℃에서 60분간 건조시켰다.

이렇게 얻어진 시험체를 1000℃의 소성로 안에 장치하여, 1000℃에서 1시간 소성하고, 이어서 실온이 될 때까지 방냉한 후, 노에서 꺼집어 내어, 항절강도를 측정하였다. 그 결과는 항절강도는 58kg/cm²이었다. 항절강도는 JIS-K-6910에 준하여 측정하였다. 이때, 시험체의 크기는 상기한 치수로 하였다.

[비교예 1]

3호 물유리(SiO₂ 농도 28.6중량% 및 Na₂O농도 9.26중량%) 300g을 밀폐가능한 혼합용기에 분취하여, 여기에 물을 700g을 첨가하고, 교반기를 사용하여 밀폐상태에서 30분간 교반하고, 비교예 1의 바인더를 조제하였다.

상기 비교예 1의 바인더에 있어서의 SiO₂의 농도는 8.64중량%이었고, Na₂O의 농도는 2.8%이었다.

이렇게 하여 얻어진 비교예 1의 바인더를 사용하여, 상기한 실시예 2에서 사용했던 동종의 시험체를 실시예 2에서와 같이 바인더에 침지한 후, 시험체를 감압용기에 넣어서 600mmHg의 분위기 하에서 30분간 유지하고, 다시 이 감압용기에 CO₂ 기체 상압이 될때까지 넣어서, 시험체내에 침투시켜서 바인더를 경화시킨 후, 이어서 80℃에서 60분간 건조시켰다.

이렇게 하여 얻어진 시험체에 대하여 실시예 3에서와 같이, 치수변화와 항절강도를 측정하였다. 그 결과는, 치수변화에 있어서는 부분적인 변형이 인정되고 또 항절강도는 6kg/cm²이었다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

하기의 공정으로 이루어짐을 특징으로 하는 내화물 성형품의 제조방법 : (a) 골재와 제 1 바인더를 결합하여 성형품 소체를 형성하는 공정 ; (b) 주기율표 4A족 또는 탄소를 제외한 4B족 및 3A족 또는 3B족의 금속알콕시드 및 그들의 부분 가수분해를 중에서 선택된 1종 또는 2종 이상의 금속알콕시드류와, 알칼리 금속 또는 알칼리토금속의 알칼리화합물을 함유하는 알코올 용액으로 이루어지는 제 2 바인더를, 전기 공정(a)에 의해 성형된 성형품 소체에 합침시켜 가수분해시키는 공정 ; 및 (c) 성형품 소체를 건조시켜 고온에서 소성하는 공정.

청구항 2

제1항에 있어서, 내화물 성형품은 주형입을 특징으로 하는 내화물 성형품의 제조방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 고온에서의 소결공정을 더 부가하여 실시함을 특징으로 하는 내화물 성형품의 제조방법.

청구항 4

하기 공정으로 이루어짐을 특징으로 하는 중자들이(入) 주형인 내화물 성형품의 제조방법.

(a) 골재와 제 1 바인더를 결합하여 중자 소체를 형성하는 공정 ;

(b) 주기율표 4A족 또는 탄소를 제외한 4B족 및 3A족 또는 3B족의 금속알콕시드 및 그의 부분 가수분해를 중에서 선택된 1종 또는 2종 이상의 금속알콕시드류와, 알칼리 금속 또는 알칼리토금속이 알칼리화합물을 함유하는 알코올 용액으로 이루어지는 제 2 바인더를, 전기 공정(a)에 의해 성형된 중자 소체에 합침시켜 가수분해시키는 공정 ;

(c) 상기 중자 소체를 주형내에 위치를 정하고, 이 주형내에 소실모형재를 주입하여, 상기 중자 소체를 감싸 둘러싼 소실모형을 형성하는 공정 ;

(d) 상기 소실모형에 슬러리 및 스테코 입자들을 교대로 수회 반복하여 도포하여 내화물층을 형성한 후, 건조시키는 공정 ;

(e) 상기 소실모형을 소실시키는 공정 ; 및

(f) 상기한 중자 소체와 상기한 내화물층을 동시에 소성하는 공정.

청구항 5

제 1 항에 있어서, 골재로는 규사, 블라이트, 알루미나, 석영, 지르콘 중에서 선택된 1종 또는 2종 이상의 혼합물이며, 제 1 바인더는 유기계 또는 무기계임을 특징으로 하는 내화물 성형품의 제조방법.

청구항 6

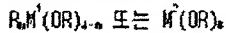
제 1 항에 있어서, 상기 제 2 바인더 중의 상기 금속알콕시드류는 알킬실리케이트 및 아릴실리케이트의 어느 한쪽이거나 또는 양쪽의 부분 가수분해물이고, 상기 알칼리 화합물은 알칼리 금속의 수산화물이거나 그의 염 또는 알콕시드이며, 이들을 가수분해 후의 SiO₂와 Na₂O의 구성비율에 상응하도록 배합함을 특징으로 하는 내화물 성형품의 제조방법.

청구항 7

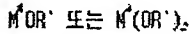
제 1 항에 있어서, 상기 가수분해반응은 대기중의 수분, 가슴기에 의한 수분, 합수알코올 중의 수분에 의해 항해짐을 특징으로 하는 내화를 성형품의 제조방법.

청구항 8

알코올 용제 중에 바인더 성분으로서, 하기 일반식



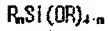
(단, 식중, M' 은 주기율표 4A족 또는 탄소를 제외한 4B족의 금속을, M_n 는 주기율표 3A족 또는 3B족의 금속을 나타내며, R 은 서로 동일하거나 또는 다른 탄소수 1~6개의 알킬기, 탄소수 6~8개의 아릴기, 탄소수 2~6개의 알콕시알킬기, 또는 탄소수 7~12개의 아릴옥시알킬기이며, M' 이 Si인 경우 m 은 0~3의 정수이고, M' 이 Si가 아닌 경우에는 m 은 0이다)로 표시되는 알코올 가용성의 금속알콕시드 및 그들의 부분 가수분해물 중에서 선택된 1종 또는 2종 이상의 금속알콕시드류를 금속산화물로 환산하여 1~50중량%의 양으로 함유하며 ; 또 하기 일반식



(단, 식중 M' 은 알칼리금속을, M' 은 알칼리토금속을 나타내며, R' 은 수소 또는 탄소수 1~6개의 알킬기를 나타낸다)로 표시되는 알코올 가용성의 알칼리화합물을 금속산화물로 환산하여 1~16중량%의 양으로 함유하는 것임을 특징으로 하는 내화를 성형품용 바인더.

청구항 9

제 8 항에 있어서, 상기 금속알콕시드류가 하기의 일반식 ;



(단, 식중 R 은 서로 동일하거나 또는 다른 탄소수 1~6개의 알킬기, 탄소수 6~8개의 아릴기, 탄소수 2~6개의 알콕시알킬기 또는 탄소수 7~12개의 아릴옥시알킬기이며, m 은 0~3의 정수이다)으로 표시되는 규산에스테르류 또는 알킬규산에스테르류 및 그들의 부분 가수분해물들로 이루어진 군에서 선택된 1종 또는 2종이상의 혼합물임을 특징으로 하는 내화를 성형품용 바인더.

청구항 10

제 4 항에 있어서, 골재로는 규사, 플라이트, 알루미나, 석영, 지르콘 중에서 선택된 1종 또는 2종 이상의 혼합물이며, 제 1 바인더는 유기계 또는 무기계임을 특징으로 하는 내화를 성형품의 제조방법.

청구항 11

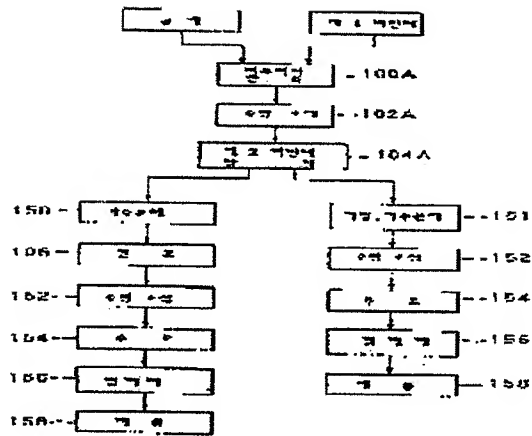
제 4 항에 있어서, 상기 제 2 바인더 중의 상기 금속알콕시드류는 알킬실리케이트 및 아릴실리케이트의 어느 한쪽이거나 또는 양쪽의 부분 가수분해물이고, 상기 알칼리 화합물은 알칼리금속의 수산화물이거나 그의 염 또는 알콕시드이며, 이들을 가수분해 후의 SiO_2 와 Na_2O 의 구성비율에 상응되도록 배합함을 특징으로 하는 내화를 성형품의 제조방법.

청구항 12

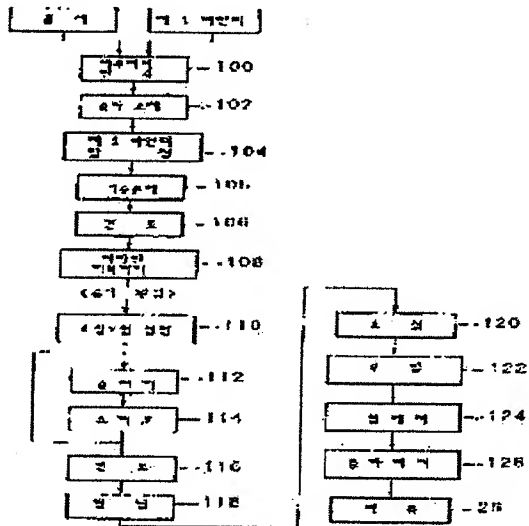
제 4 항에 있어서, 상기 가수분해반응은 대기중의 수분, 가슴기에 의한 수분, 합수알코올 중의 수분에 의해 항해짐을 특징으로 하는 내화를 성형품의 제조방법.

도면

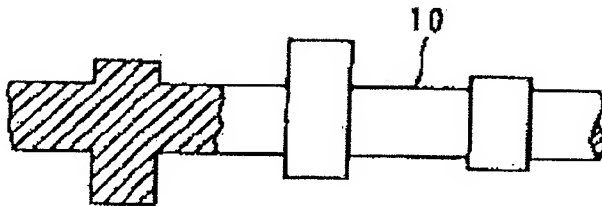
도B1



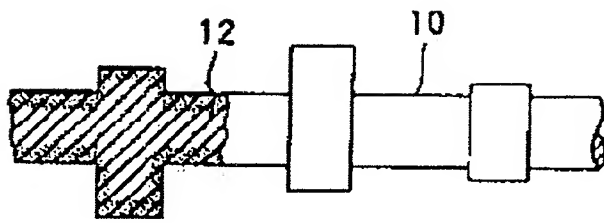
도B2



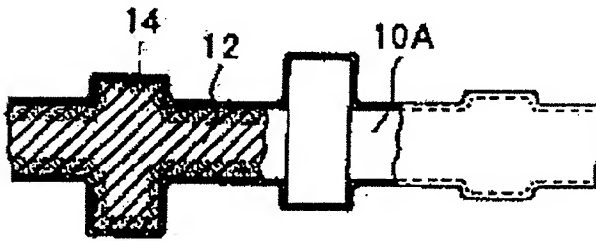
도B3-A



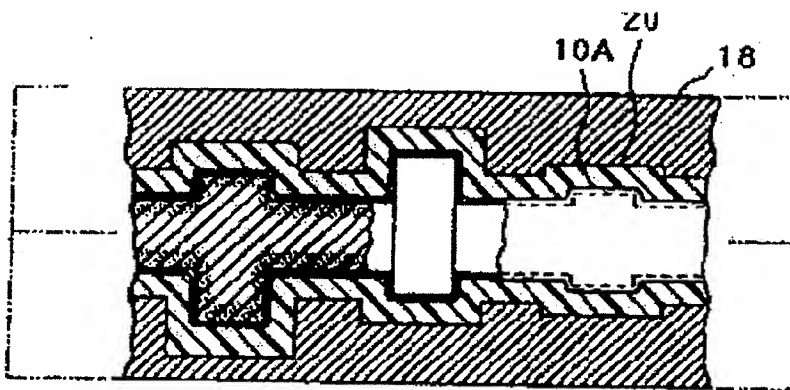
도3-B



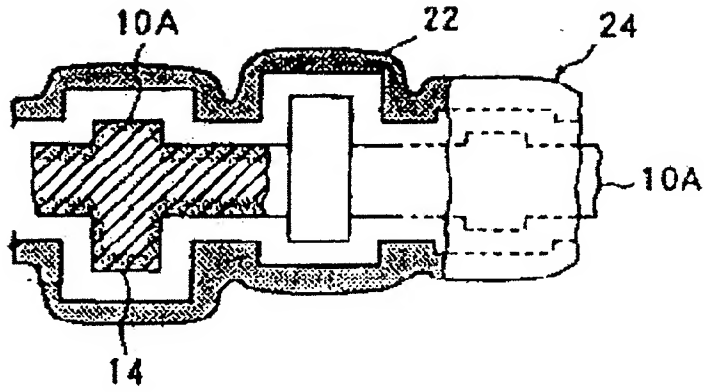
도3-C



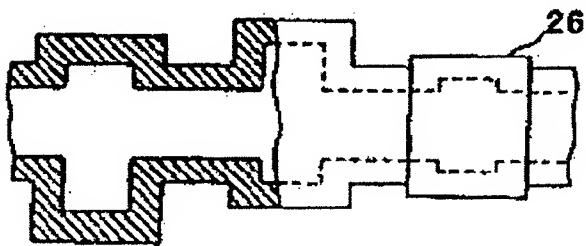
도4-D



도B4-E



도B4-F



도B5

